Docket No. 240051US2

IN RE APPLICATION OF: Satoshi MOCHIZUKI, et al.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICAT	ΓΙΟΝ	EXAMINER:	
FILED: HEREWITH			
	OR DEVELOPING ELECTROSTATI DRMING METHOD	CIC IMAGE, IMAGE FORMING APPARATUS	
	REQUEST FOR PR	JORITY	
COMMISSIONER FOR PATE ALEXANDRIA, VIRGINIA 2	_		
SIR:			
☐ Full benefit of the filing dan provisions of 35 U.S.C. §13	te of U.S. Application Serial Number 20.	, filed , is claimed pursuant to the	
Full benefit of the filing dat §119(e):	te(s) of U.S. Provisional Application(s <u>Application No.</u>	(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C <u>Date Filed</u>	•
Applicants claim any right the provisions of 35 U.S.C.	to priority from any earlier filed appli § \$119, as noted below.	lications to which they may be entitled pursuant to	
In the matter of the above-ident	ified application for patent, notice is l	hereby given that the applicants claim as priority:	
<u>COUNTRY</u> Japan	APPLICATION NUMBER 2002-201970	R MONTH/DAY/YEAR July 10, 2002	
Certified copies of the correspo are submitted herewith	nding Convention Application(s)		
☐ will be submitted prior t	to payment of the Final Fee		
☐ were filed in prior appli	cation Serial No. filed		
Receipt of the certified	nternational Bureau in PCT Application copies by the International Bureau in a copied by the attached PCT/IB/304.	on Number a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been	
☐ (A) Application Serial N	No.(s) were filed in prior application S	Serial No. filed ; and	
☐ (B) Application Serial N	lo.(s)		
☐ are submitted her	ewith		
☐ will be submitted	prior to payment of the Final Fee		
		Respectfully Submitted,	
		OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.	
		Marwin J. Spivak	
		Registration No. 24,913	
22850		James D. Hamilton	
Tel. (703) 413-3000 Fax. (703) 413-2220		Registration No. 28,421	

rax. (703) 413-2220 (OSMMN 05/03)

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-201970

[ST.10/C]:

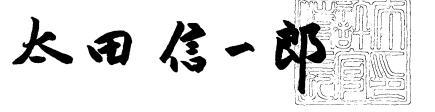
[JP2002-201970]

出 顏 人 Applicant(s):

株式会社リコー

2003年 5月 6日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



特2002-201970

【書類名】 特許願

【整理番号】 0203976

【提出日】 平成14年 7月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤、画像形成装置及び画像形成方法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 望月 賢

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 杉浦 英樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 中山 慎也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 梅村 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 朝比奈 安雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤、画像形成装置及び画像形成方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂および着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用母体トナーと、無機微粒子とを少なくとも含有する静電荷像現像用現像剤において、該母体トナーの形状係数SF-1が105~130で、SF-2が120~180であり、該無機微粒子の平均粒径が30~160nmであることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項2】 該無機微粒子が、シリカであることを特徴とする請求項1に 記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項3】 該無機微粒子が、ゾルゲル法により得られた球状疎水化シリカ微粒子であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用現像剤

【請求項4】 該無機微粒子よりも一次粒子の平均粒径が小さい無機微粒子を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項5】 少なくとも請求項1~4のいずれかに記載の現像剤と磁性粒子からなるキャリアを含むことを特徴とする二成分系静電荷像現像用現像剤。

【請求項6】 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する画像形成装置において、該現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと請求項1~5のいずれかに記載の現像剤からなる二成分系の現像剤であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項7】 静電荷像担持体上の多色に分割された静電荷像を複数の多色からなる静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に複数回もしくは一括して静電転写する画像形成装置において、該現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと請求項1~5のいずれかに記載の現像剤からなる二成分系の現像剤であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項8】 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により 現像することにより該静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に 一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、 現像剤が、請求項1~4のいずれかに記載の現像剤を含むことを特徴とする画像 形成装置。

【請求項9】 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により 現像することにより該静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に 一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、 該中間転写体の静止摩擦係数が0.1~0.6であり、かつ該現像剤が請求項1 ~4のいずれかに記載の現像剤を含むことを特徴とする画像形成装置。

【請求項10】 ベルト駆動ローラとベルト従動ローラとの間に掛け渡された転写ベルトに沿って複数個配置された画像形成ユニットによって形成された画像を該転写ベルトに搬送される単一の転写材上に順次重ね合わせて転写することにより該転写材上にカラー画像を得るタンデム型カラー画像形成装置において、請求項1~4のいずれかに記載の現像剤を含むことを特徴とする画像形成装置。

【請求項11】 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像することにより該静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、ベルト駆動ローラとベルト従動ローラとの間に掛け渡された中間転写ベルトに沿って複数個配置された画像形成ユニットによって形成された画像を前記中間転写ベルトに搬送される単一の中間転写材上に順次重ね合わせて転写することにより該中間転写材上にカラー画像を得て、その後転写材に二次転写する方式のタンデム型カラー画像形成装置において、請求項1~4のいずれか記載の現像剤を含むことを特徴とする画像形成装置。

【請求項12】 請求項6~11のいずれかに記載の画像形成装置を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷像現像用現像剤、画像形成装置及び画像形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

電子写真法、静電印刷法による代表的な画像形成工程は、光電導性絶縁層を一様に帯電させ、その絶縁層を露光させた後、露光された部分上の電荷を消散させることによって電気的な潜像を形成し、該潜像に電荷を持った微粉末のトナーを付着させることにより可視化させる現像工程、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写させる転写工程、加熱あるいは加圧(通常、熱ローラー使用)により定着させる定着工程からなる。潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアと母体トナーから成る二成分系現像剤および、キャリアを必要としない一成分系現像剤(磁性トナー、非磁性トナー)が知られている。フルカラー画像形成装置としては、感光体上に形成された各色のトナー像を中間転写体に順次転写して一旦保持し、その後一括して用紙上に再度転写する方式がよく知られている。

[0003]

このような電子写真法あるいは静電印刷法に使用されるトナー(現像剤)は、バインダー樹脂及び着色剤を主成分とし、これに必要とあれば帯電制御剤、オフセット防止剤等の添加物を含有させたものである。このようなトナーに対しては、上記各工程に対応する様々な性能が要求される。例えば、現像工程においては、電気的な潜像にトナーを付着させるために、トナーおよびトナー用バインダー樹脂は、温度、湿度等の周囲の環境に影響されることなく、コピー機、あるいはプリンターに適した帯電量を保持しなくてはならない。また、熱ローラー定着方式による定着工程においては、通常100~230℃程度の温度に加熱された熱ローラーに付着しない非オフセット性、紙への定着性が良好でなくてはならない。さらに、コピー機内での保存中にトナーがブロッキングしない耐ブロッキング性も要求される。

[0004]

また、近年、電子写真の分野では、高画質化が様々な角度から検討されており 、中でも、トナーの小径化および球形化が極めて有効であるとの認識が高まって いる。しかし、トナーの小径化が進むにつれて転写性が低下し、貧弱な画像となってしまう傾向が見られる。一方、トナーを球形化することにより転写性が改善されることが知られている(特開平9-258474号公報)。このような状況の中、カラー複写機やカラープリンタの分野では、さらに画像形成の高速化が望まれている。

[0005]

高速化のためには、「タンデム方式」が有効である(例えば、特開平5-341617号)。「タンデム方式」というのは、画像形成ユニットによって形成された画像を、転写ベルトに搬送される単一の転写紙上に順次重ね合わせて転写することにより転写紙上にフルカラー画像を得る方式である。タンデム方式のカラー画像形成装置は、使用可能な転写紙の種類が豊富であり、フルカラー画像の品質も高く、高速度でフルカラー画像を得ることができる、という優れた特質を備える。特に、高速度でフルカラー画像を得ることができるという特質は、他の方式のカラー画像形成装置にはない特有の性質である。

[0006]

また、球形トナーを用いて高画質化をはかる提案もされているが、球形トナーは、クリーニングされにくいという欠点を有しているため、なかなか実用かされていないのが現状である。この欠点を解決するため、トナーの形状を球形から歪めてやることの提案が従来からなされている。例えば、特開昭61-279864号公報において、SF-1が120~180、SF-2が110~130なるトナーが提案されている。また、中間転写体を用いる画像形成方法において、SF-1の値が、110<SF-1≦180であり、SF-2の値が110<SF-2≤140であり、SF-2の値から100を引いた値BとSF-1から100を引いた値Aとの比B/Aの値が1.0以下であるトナーが提案されている(特開平8-328312号公報)これらの提案はいずれもSF-1を大きくする(球形から歪ませる)事によって、クリーニング性及び転写性を改善しようとするものである。しかし、トナーを球形から歪ませせると、球形トナーのごとく感光体上の潜像に均一に充填されないので、転写不良が発生しやすくぼそついた画像になりやすい。

[0007]

さらに、球形トナーを用いて高画質化を図りつつ、高速化も達成しようという 試みもなされている。上記の方式を採用した装置において高速化を達成しようと すると、用紙が転写部を通過する所要時間を短縮する必要があるため、従来と同 様の転写能力を得ようとすると転写圧を上げる必要がある。しかしながら、転写 圧を上げると、転写時にその圧力によってトナーが凝集して良好な転写を行うこ とができず、形成画像中に中抜けが発生するという問題が生じている。このよう な問題を解決するため、トナーの円形度、粒径、比重、BET比表面積、1kg /cm²圧縮時の付着応力等を6g/cm²以下規定して高画質化を図ることな どが知られている(特開2000-3063号公報等)。しかし、1kg/cm ² 圧縮時の付着応力を用いた場合、その圧縮圧力が弱すぎるため、OHPや厚紙 、表面コート紙等より転写圧が増加したときの転写性、文字部中抜け等の画質に 問題があった。さらに付着応力が小さい場合、転写チリ等の問題があった。また 、トナーの1粒子付着力を3.0dyne/接点以下に規定して、トナーの排出 性を改善させることなども知られている(特開2000-352840号公報) 。しかし、圧縮時のトナー付着力を規定したものでなく、排出性は向上するが、 転写性や文字部中抜け画像等の画質改善には効果がなかった。

[0008]

また、現像性及びその経時安定性を向上させる目的で、圧縮時の凝集度を規定することなども知られている(特許第3002063号公報)。しかしながら、圧縮時の凝集度を規定することでは、文字部中抜け等の画質にまだ問題があり、転写性、転写率を十分向上させることは困難であった。さらに、凝集度とゆるみ見掛け密度の積を7以下と規定し、文字部中抜けを改善する試み(特開2000-267422号公報)も知られているが、トナー圧縮時の物性挙動が反映されておらず、よりトナーにストレスのかかる中間転写システム、強撹拌現像システム等では十分な効果はなかった。また、ゆるみ見掛け密度とかため見掛け密度との比が、ゆるみ見掛け密度/かため見掛け密度=0.5~1.0であり、かつ凝集度が25%以下に規定する試み(特開2000-352840号公報)も知られているが、ここで用いたかため見掛け密度は50回タッピングした時の嵩密度

を測定した値で、流動性を反映した物性に近く、トナーに力学的なストレスを与えたときの嵩密度増加要因を反映できず、同様によりトナーにストレスのかかる中間転写システム、強撹拌現像システム等では十分な効果はなかった。

[0009]

一方、トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的で、母体トナー粒子と、各種金属酸化物等の無機粉末等とを混合して使用する方法が提案されている。この場合、その無機粉末は、外添剤と呼ばれている。また、必要に応じて該無機粉末表面の疎水性、帯電特性等を改質する目的で特定のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーンオイル、有機酸等で処理する方法、特定の樹脂を被覆する方法なども提案されている。前記無機粉末としては、例えば、二酸化珪素(シリカ)、二酸化チタン(チタニア)、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錫等が知られている

[0010]

特に、シリカや酸化チタン微粒子とジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル等の有機珪素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が用いられている。

これらのうち十分な疎水性を示し、且つ、トナーに含有された時にその低表面エネルギーから該トナーが優れた転写性を示す疎水化処理剤としては、シリコーンオイルが知られている。特公平7-3600号公報や特許第2568244号公報にはシリコーンオイルで処理されたシリカの疎水化度が規定されている。また特開平7-271087号公報や特開平8-29598号公報にはシリコーンオイル添加量や添加剤中の炭素含有率が規定されている。外添剤の母剤である無機微粒子を疎水化処理し、高湿度下における現像剤の帯電性の安定性を確保するためには、先に挙げた公報におけるシリコーンオイル含有量や疎水化度で満足できた。しかし、シリコーンオイルの重要な特異性である低表面エネルギーを利用して現像剤と接触する部材、例えば、接触帯電装置、現像剤担持体(スリーブ)やドクターブレード、キャリア、静電潜像担持体(感光体)、中間転写体などへの付着性を下げるための積極的な試みは行われていなかった。特に、感光体への

現像剤の付着力が強い事による地肌汚れや画像における文字部やライン部、ドット部のエッジ部や中央部における転写後のぬけ(現像剤の転写されない部分)は、シリコーンオイルの添加量や疎水化度を調節するだけでは改良できなかった。さらに凹凸の激しい転写部材への転写時における凹部へ転写できない事による白抜けも同様に改良できていなかった。特開平11-212299号公報にはシリコーンオイルを液体成分として特定量含有させた無機微粒子が開示されている。しかしこのような量の定義では上述の特性を満足する事はできなかった。

[0011]

また、電子写真用トナーには、均一で安定した帯電が要求され、これらが不十 分な場合には、地汚れ、濃度ムラなどの発生により画質低下が生じる。また、作 像装置の小型化に伴って、現像機構が小型化になってきているために、高画像品 質を得るにはトナー帯電立ち上がりは一層重要な項目となってきている。これら を改良するためには、これまでにも様々な提案がなされてきている。このうち電 子写真用トナーの添加剤により帯電性の改善が提案されている例を挙げると、特 開平3-294864号公報にはシリコーンオイルで処理した無機粉体を含む非 磁性一成分現像剤が、特開平4-204665号公報にはトナーに対する添加剤 の被覆率が3~30%の一成分系磁性現像剤が、特開平4-335357号公報 にはBET比表面積が5~100m²/gの微粒子をトナー表面に固定したトナ ーと該トナーに外添されており、前記トナーに固定された微粒子の1.2倍以上 の比表面積を有する粒子を含有する静電荷現像剤が、特開平7-43930号公 報には疎水性シリカ微粉末と特定の疎水性酸化チタンを含む非磁性一成分トナー を用いた現像剤が、また特開平8-202071号公報には有機ポリマー骨格と ポリシロキサン骨格を含む有機質-無機質複合粒子からなるトナー用添加剤を含 有してなる現像剤が、それぞれ開示されている。

[0012]

しかしながら、これらの提案によってでは、未だ十分な帯電の均一性が得られなかったり、トナー帯電量の立ち上がりが不十分である場合があり、更に、トナー帯電量の環境安定性、特に湿度に対する安定性について、必ずしも十分であるとは言えなかった。特に、提案の多くに見られる、一般的な酸化物粒子の表面処

理により疎水性を高めた添加剤の使用では、初期的には所望の帯電安定性を示すものの、ランニングなどの経時によって添加剤の脱離、トナー中への埋没等組成変化に伴うトナーの劣化が発生してしまうという問題点があった。また、例えば前記特開平8-202071号公報にあるような液相法を用いて合成された複合粒子では、粒子内部に残存する媒液物質の影響により、十分な疎水性が得られなかったり経時により疎水性が変化してしまう場合があった。

[0013]

さらに、二種以上の元素の固溶体微粒子を酸化して得られる酸化物微粒子よりなり、該固溶体微粒子に含まれる元素間の第一イオン化ポテンシャルの差の最小値が1.20~4.20 e Vであり、かつ該固溶体微粒子に含まれる元素の第一イオン化ポテンシャルの最大値が9.00 e V以下であることを特徴とする電子写真用トナー添加剤も知られているが、無機微粒子の粒径や形状は十分検討されたものではなく、イオン化ポテンシャルを規定しただけではトナーとしての流動性、転写性、現像撹拌性が十分でなかった。

[0014]

一方、トナーの製造方法としては、特開平1-304467号公報に代表されるように、原料を全て一度に混合して混練機などにより加熱、溶融、分散を行い均一な組成物とした後、これを冷却して、粉砕、分級することにより体積平均粒径6~10μm程度のトナーを製造する方法が一般的に採用されている。特にカラー画像の形成に用いられる電子写真用カラートナーは、一般に、バインダー樹脂中に各種の有彩色染料または顔料を分散含有させて構成される。この場合、使用するトナーに要求される性能は、黒色画像を得る場合に比べ厳しいものとなる。即ち、トナーとしては、衝撃や湿度等の外的要因に対する機械的電気的安定性に加え、適正な色彩の発現(着色度)やオーバーヘッドプロジェクター(〇HP)に用いたときの光透過性(透明性)が必要となる。着色剤として染料を用いるものとしては、例えば、特開昭57-130043号公報、同57-130044号公報に記載のものがある。しかしながら、着色剤に染料を用いた場合、得られる画像は透明性に優れ、発色性が良くて鮮明なカラー画像の形成が可能であるが、反面、耐光性が劣り、直射光下に放置した場合、変色、退色してしまう問題

がある。

[0015]

さらに、画像形成装置としては、像担持体に順次形成した複数の可視の色現像 画像を、無端移動する中間転写体上に順次重ね合わせて一次転写し、この中間転 体上の一次転写画像(トナー像)を転写材に一括して二次転写する中間転写方式 の画像形成装置が知られている。この中間転写方式を用いた画像形成装置は、近 年、小型化を図るという点や最終的に顕像が転写される転写材の種類の制約が少 ないという点で有利であるため、特にカラー画像形成装置として用いられる傾向 にある。このような画像形成装置では、色現像画像を構成するトナー像の一次転 写時及び二次転写時における局部的な転写抜けに起因して、最終的な画像媒体で ある転写紙などの転写材上の画像中に、局部的に全くトナーが転写されない、い わゆる虫喰い状(文字中抜け)の部分を生じることがある。虫喰い状画像は、ベ タ画像の場合にはある程度の面積をもって転写抜けとなる。また、ライン画像の 場合にはラインが途切れるように転写抜けを生ずる。このような異常画像は、4 色フルカラー画像を形成する場合に発生しやすい。これは、トナー層が厚くなる ことに加え、一次転写を最大4回繰り返すので、像担持体表面とトナー間、中間 転写体表面とトナー間にて接触圧力により非クーロン力である機械的な付着力(ファン・デル・ウァールス力等の静電気力以外の力)が強力に発生することによ る。また、画像形成プロセスを繰り返し実行する過程において、中間転写体の表 面にトナーがフィルム状に付着するフィルミング現象を起こし、中間転写体の表 面とトナーとの間の付着力が増加することによると考えられる。

[0016]

そこで、このような虫喰い状画像の発生を避ける技術として、像担持体および中間転写体の表面に潤滑剤を塗布してトナーとの付着力を低減したり、トナー自体の付着力を外添剤などにより低減するなどの技術が、すでに市場機にて実用化されている。しかしながら、4色フルカラーもしくは、高速転写の際に発生する転写接触圧力が増加したときのトナー間の付着力、引張破断強度等は考慮されておらず、特に厚紙、表面コート紙、OHPフィルム等に転写する際の画質の安定性に問題があった。

また、特開平8-211755号公報では、像担持体のトナー付着力と、中間 転写体のトナー付着力の相対的なバランスを調整することにより、転写性向上、 虫喰い状の異常画像発生を防止するようにしたものが開示されている。しかしな がら、この時のトナーの付着力は粉体状態における遠心力法により求めた値で、 転写接触圧力が増加した場合の物性とは異なる結果となり不十分であった。

また、トナー製造後の保管時、運搬時における高温高温、低温低温環境等はトナーにとって過酷な状況にあり、環境保存後においてもトナー同士が凝集せず、帯電特性、流動性、転写性、定着性の劣化のない、あるいは極めて少ない保存性に優れたトナーが要求されているが、これに対する有効な手段はこれまで見つかっていなかった。

[0017]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題を示すと、以下の通りである。

- (1)数万枚画像を出力した後でも安定した性能を有する現像剤(トナー)を提供すること。
- (2) 球形トナーでもクリーニング可能な現像剤を供給すること。
- (3) 現像剤を現像器中で長時間攪拌しても、外添剤がトナー中に埋没せず、流動化剤、帯電補助剤としての機能を十分発揮し安定した帯電性及び画質を提供できる、電子写真用現像剤、画像形成方法、画像形成装置を提供すること。
- (4)トナー転写圧縮時のトナー粒子間の付着力が適正に制御された転写性、現像性、定着性に優れた、転写材の材質に左右されにくい、高画質の画像を形成し うる電子写真用現像剤、画像形成方法、画像形成装置を提供すること。
- (5) 画像形成システムとして髙耐久、低メンテナンス性を兼ね備えた画像形成 装置、画像形成方法を提供すること。
- (6)トナー圧縮時の転写性と同時に、非圧縮時の流動性が十分ある補給性、帯 電立ち上がり性の優れた画像形成装置、画像形成方法を提供すること。
- (7)トナーの転写状況が良好で、色再現性、色鮮明性、色透明性が優れ、かつ 光沢が安定したムラのない画像形成装置、画像形成方法を提供すること。
- (8) 静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該

トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置やタンデム方式による高速 出力可能な画像形成装置において、虫喰い状画像、画像チリ、細線再現性不良等 の異常画像の発生を防止することができる画像形成装置を提供すること。

[0018]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、結着樹脂および着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用母体トナーと、無機微粒子とを少なくとも含有する静電荷像現像用現像剤において、その現像剤の形状係数SF-1が105~130で、そのSF-2が120~180であり、その無機微粒子の平均粒径が30~160nmである静電荷像現像用現像剤を用いることで、球形トナーでもクリーニング可能であり、かつトナーを高温高温環境で保管後でも外添剤がトナー中に埋没せず、流動化剤、帯電補助剤としての機能を十分発揮しかつ、低温低湿環境で保存後でも異常な帯電性上昇を抑制して安定した画質を提供でき、かつトナー転写圧縮時の凝集性、現像器内でのストレス後のトナー粒子間の付着力が適正に制御された転写性、現像性に優れた高画質の画像を形成しうることを見いだした。

[0019]

本発明によれば、以下に示す静電荷像現像用現像剤、画像形成装置及び画像形成方法が提供される。

- (1) 結着樹脂および着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用母体トナーと、無機微粒子とを少なくとも含有する静電荷像現像用現像剤において、該母体トナーの形状係数SF-1が105~130で、SF-2が120~180であり、該無機微粒子の平均粒径が30~160nmであることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。
- (2)該無機微粒子が、シリカであることを特徴とする前記(1)に記載の静電 荷像現像用現像剤。
- (3) 該無機微粒子が、ゾルゲル法により得られた球状疎水化シリカ微粒子であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の静電荷像現像用現像剤。
- (4) 該無機微粒子よりも一次粒子の平均粒径が小さい無機微粒子を含有するこ

とを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

- (5) 少なくとも前記(1)~(4) のいずれかに記載の現像剤と磁性粒子からなるキャリアを含むことを特徴とする二成分系静電荷像現像用現像剤。
- (6) 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する画像形成装置において、該現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと前記(1)~(5)のいずれかに記載の現像剤からなる二成分系の現像剤であることを特徴とする画像形成装置。
- (7) 静電荷像担持体上の多色に分割された静電荷像を複数の多色からなる静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に複数回もしくは一括して静電転写する画像形成装置において、該現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと前記(1)~(5)のいずれかに記載の現像剤からなる二成分系の現像剤であることを特徴とする画像形成装置。
- (8) 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像することにより該静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、現像剤が、前記(1)~(4)のいずれかに記載の現像剤を含むことを特徴とする画像形成装置。
- (9)静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像することにより該静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、該中間転写体の静止摩擦係数が0.1~0.6であり、かつ該現像剤が前記(1)~(4)のいずれかに記載の現像剤を含むことを特徴とする画像形成装置。
- (10)ベルト駆動ローラとベルト従動ローラとの間に掛け渡された転写ベルトに沿って複数個配置された画像形成ユニットによって形成された画像を該転写ベルトに搬送される単一の転写材上に順次重ね合わせて転写することにより該転写材上にカラー画像を得るタンデム型カラー画像形成装置において、前記(1)~
- (4)のいずれかに記載の現像剤を含むことを特徴とする画像形成装置。

(11)静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像することにより該静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、ベルト駆動ローラとベルト従動ローラとの間に掛け渡された中間転写ベルトに沿って複数個配置された画像形成ユニットによって形成された画像を前記中間転写ベルトに搬送される単一の中間転写材上に順次重ね合わせて転写することにより該中間転写材上にカラー画像を得て、その後転写材に二次転写する方式のタンデム型カラー画像形成装置において、前記(1)~(4)のいずれか記載の現像剤を含むことを特徴とする画像形成装置。

(12)前記(6)~(11)のいずれかに記載の画像形成装置を用いることを特徴とする画像形成方法。

[0020]

【発明の実施の形態】

本発明の現像剤を用いることにより、球形トナーでもクリーニング可能であり、かつトナーを高温高湿環境で保管後でも外添剤がトナー中に埋没せず、流動化剤、帯電補助剤としての機能を十分発揮しかつ、低温低湿環境で保存後でも異常な帯電性上昇を抑制して安定した画質を得ることができ、かつトナー転写圧縮時の凝集性、現像器内でのストレス後のトナー粒子間の付着力が適正に制御された転写性、現像性に優れた高画質の画像を形成することができる等の効果を得ることができる。

[0021]

そのメカニズムは現在解明中であるが、いくつかの解析データから以下のことが推測された。すなわち平均粒径が30~160nmの無機微粒子を用いる事によって、SF-2が120~180とトナー表面に凹凸があっても添加剤が埋没することがなく、トナー粒子と感光体との直接的な接触を防止する事ができ、トナー粒子と感光体との直接的な静電気的付着及び物理的な付着を低減でき、その結果クリーニングを可能にしている。また、トナー同士の凝集を防ぐスペーサー効果を十分発揮し、かつトナー高温保存時あるいは、トナー強撹拌劣化時の添加剤の埋没を防ぐ効果を持たせている。この効果は、トナー粒径が小さい時ほど効

果が顕著になる。特にトナー粒径が7μm以下のときに有効である。また、円形度を0.95以上0.996以下の実質球形の形状の時に一層の効果が期待できる。

[0022]

さらに、該無機微粒子と、1種以上のこれよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤とが該トナーに混合されることにより、30nm~160nmの大粒径無機微粒子だけでは十分でない流動性をより向上させることができるとともに、トナーに対する外添剤の被服率を向上させ、かつ外添剤同士の親和性を高め、外添剤の付着状態を良好にしている。さらに大粒径無機微粒子がスペーサ的な働きをして、トナー収支が少ない場合に発生しやすいトナー劣化時の無機微粒子のトナーへの埋め込みを防ぐことができ、トナースペントを防止したり、トナーの流動性を維持できる。

[0023]

本発明のトナーの製造方法は、一般的な粉砕法、重合法等でよいが、SF-1 が105~130にするためには、粉砕法をもちいる場合は、ターボミル、クリプトロン等機械式粉砕機を用いた方が作りやすい。または、粉砕後にトナーを混合機により攪拌する事により丸めてもよく、あるいは熱を加えることによりまるめても良い。

また、重合法の場合、懸濁重合、乳化重合等いずれの方法を用いても良い。

[0024]

本発明のトナーは、そのトナー中にワックスを含有させることができるが、この場合、該ワックスのトナー中での分散径が 2μ m以下、より好ましくは 1μ m以下、さらに好ましくは0. 5μ m以下であることにより、大粒径シリカを添加しても十分定着性に優れ、トナー定着時に離型剤としてワックスが熱によるしみ出しホットオフセットを防止するとともに、トナー間の付着力を低減でき、転写性、転写率を向上でき、文字部中抜け画像等を防止できる。

[0025]

また、上記トナーと磁性粒子からなるキャリアを少なくとも含む 2 成分現像システムを用いることで、キャリアとの付着力のバランスのとれた、現像剤として

ストレス変動の少なく十分な嵩密度を持つ、帯電立ち上がり性、環境帯電安定性 の優れた現像特性が得られた。さらに嵩密度センサ等によるトナー濃度制御性の 優れた現像システムが得られた。

[0026]

また、上記画像形成装置において、静電荷像担持体上の多色に分割された静電 荷像を複数の多色からなる静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成 し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写 材に複数回もしくは一括して静電転写する画像形成装置とすることで、該転写時 に転写不良の少ない、特にカラー色の再現性に関わる画像欠陥の少ない高画質な 画像形成装置が得られた。

[0027]

また、現像ロールおよび該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電荷像担持体上に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電荷像担持体上に現像し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像方法において、画像形成装置において、その現像剤として、前記トナーからなる一成分系の現像剤を用いることにより、該転写時に転写不良の少ない、特にカラー色の再現性に関わる画像欠陥の少ない高画質でしかもコンパクトな画像形成装置が得られた。

[0028]

また、本発明の現像剤を用いる画像形成装置であって、静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、その中間転写体として硬度(HS)(JISーA)が10°~65°である弾性中間ベルトを用いることにより、虫食い画像のない転写性の優れた、細線再現性の良い高画質な画像を形成することができる。ベルトの層厚によって最適硬度の調整は必要となる。硬度が10°より下のものは寸法精度良く成形する事が非常に困難である。これは成型時に収縮・膨張を受け易い事に起因する。また柔らかくする場合には基材へオイル成分を含有させ

る事が一般的な方法であるが、加圧状態で連続作動させるとオイル成分が滲みだして来るという欠点を有している。これにより中間転写体表面に接触する感光体を汚染し横帯状ムラを発生させる事が分かった。一般的に離型性向上のために表層を設けているが、完全に浸みだし防止効果を与えるためには表層は耐久品質等要求品質の高いものになり、材料の選定、特性等の確保が困難になってくる。これに対して硬度が65°より高いものは硬度が上がった分精度良く成形できるのと、オイル含有量を含まない、または少なく抑えることが可能となるので、感光体に対する汚染性は低減可能であるが、文字の中抜け等転写性改善の効果が得られなくなり、ローラへの張架が困難となる。

[0029]

また、静止摩擦係数が0.1~0.6、より好ましくは0.3~0.5である中間転写体を用いることにより、トナーと中間転写体とのすべり具合がスムーズとなり、転写性を向上させ、地肌汚れが少なく、廃トナー量が少なく、トナー消費量の少ない画像形成装置が得られた。

[0030]

また、上記画像形成装置において、現像ロールおよび該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた多色画像形成装置であって、静電荷像担持体上に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電荷像担持体上に現像し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写する画像形成装置とすることで、色再現性の優れた、転写時に転写不良の少なく画像欠陥の少ない高画質な画像形成装置が得られた。

[0031]

また、上記画像形成装置において、ベルト駆動ローラとベルト従動ローラとの間に掛け渡された転写ベルトに沿って複数個配置された画像形成ユニットによって形成された画像を前記転写ベルトに搬送される単一の転写材上に順次重ね合わせて転写することにより前記転写材上にカラー画像を得るタンデム型カラー画像形成装置にすることで、高速印字に対応してかつ、OHP、厚紙、コート紙等、転写材の材質に影響されにくく、該転写時に転写不良の少ない、画像欠陥の少な

く高画質な画像形成装置が得られた。

[0032]

以下、本発明について詳述する。ここで、本発明に用いられるトナー用外添剤 、トナー、現像剤の製法や材料、および電子写真プロセスに関するシステム全般 に関しては条件を満たせば、公知のものが全て使用可能である。

[0033]

(無機微粒子)

本発明で用いる無機微粒子は、一般的な公知の製造方法で得られる無機微粒子でよい。その一次粒子径は、30nm~160nmであり、より好ましくは50nm~130nmである。また、ここでの一次粒子径は、数平均の粒子径である。本発明に使用される無機微粒子の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置、例えば(株)大塚電子製のDLS-700やコールターエレクトロニクス社製のコールターN4により測定可能である、しかし、疎水化処理後の粒子の場合は、その二次凝集を解離する事は困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より直接粒径を求めることが好ましい。この場合、300個の酸化微粒子を観察しその長径の平均値を求める。

[0034]

また、球状疎水化シリカとしては、特開平2-188421号公報に提案されているシリカ微粒子、特開2000-330328号公報に提案されているシリカ微粒子を用いる事ができる。その円形度は0.95以上0.996以下、より好ましくは0.98以上0.996以下の実質球形である。円形度は各種方法により測定可能であるが、例えば走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真を画像処理ソフトにより統計的に解析し、次式によって求められた円形度の相加平均によって算出される。なお走査型電子顕微鏡を用いる場合は、白金蒸着等により、本来の形状を損なう場合があるため、蒸着する場合でも蒸着膜厚を1nm程度まで薄くしたり、加速電圧を低下させても十分分解能である、超高分解能FE-SEM(例えば、(株)日立製作所製、S-5200)等を用い、未蒸着で測定するのが好ましい。

【数1】

上式において、"粒子投影像の周囲長"とは、二値化された粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭部の長さであり、"相当円の周囲長"とは、二値化された粒子像と同じ面積を有する円の外周の長さである。該シリカ粒子の平均円形度が0.95未満の場合には、トナーの流動性が低下して、トナーの補給性、保存性が低下する。該シリカ粒子が平均円形度が0.996を超える場合には、該シリカ粒子がトナー表面上に保持されにくくなり、トナーとシリカ粒子との親和性が低下し、シリカ粒子は外添剤としての機能を発揮せず、環境保存性、環境帯電性が低下し、画像に悪影響を及ぼす。

[0035]

(外添剂)

外添剤としては前記無機微粒子の他に、一般的な疎水化処理無機微粒子を併用することができるが、一次粒子の平均粒径が $1\sim100$ n m、より好ましくは5 n m ~70 n m の疎水化処理された無機微粒子を含むことが望ましい。また、そのBET法による比表面積は、 $20\sim500$ m 2 / g であることが好ましい。

外添剤としては、従来公知の各種のものが使用可能である。例えば、シリカ微粒子、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど)、金属酸化物(チタニア、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモンなど)、フルオロポリマー等が挙げられる。

[0036]

特に好適な外添剤としては、疎水化されたシリカ、チタニア、酸化チタン、アルミナ微粒子があげられる。シリカ微粒子としては、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HVK21、HDK H 1303(以上クラリアントジャパン)やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812(以上日本アエロジル)がある。また、チタニア微粒子としては、P-25(日本アエロジル)やSTT-30、STT-65C-S(以上チタン工業)、TAF-140(富士チタン工業)、M

T-150W、MT-500B、MT-600B、MT-150A(以上テイカ)などがある。特に疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、T-805(日本アエロジル)やSTT-30A、STT-65S-S(以上チタン工業)、TAF-500T、TAF-1500T(以上富士チタン工業)、MT-100S、MT-100T(以上テイカ)、IT-S(石原産業)などがある。

[0037]

疎水化処理された無機微粒子、特に、シリカ微粒子、チタニア微粒子及びアルミナ微粒子は、親水性の微粒子を、メチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤で処理することによって得ることができる。また、シリコーンオイルを必要ならば熱を加えて無機微粒子に接触させたシリコーンオイル処理酸化物微粒子(無機微粒子)も好適である。

[0038]

シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アクリル、メタクリル変性シリコーンオイル、ペーメチルスチレン変性シリコーンオイル等が使用できる。

[0039]

無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸パリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。その中でも特にシリカと二酸化

チタンが好ましい。添加量はトナーに対し0.1から5重量%、好ましくは0.3から3重量%を用いる事ができる。無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、100nm以下、好ましくは3nm以上70nm以下である。この範囲より小さいと、無機微粒子がトナー中に埋没し、その機能が有効に発揮されにくい。またこの範囲より大きいど、感光体表面を不均一に傷つけ好ましくない。

[0040]

(表面処理剤)

酸化物微粒子を含む外添剤の表面処理剤としては、例えばジアルキルジハロゲン化シラン、トリアルキルハロゲン化シラン、アルキルトリハロゲン化シラン、ヘキサアルキルジシラザンなどのシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニスなどが挙げられる。より好ましくは有機ケイ素化合物表面処理剤(疎水化処理剤)である

[0041]

(軟化点、流出開始温度)

本発明のトナーの軟化点は、軟化点測定装置(メトラー社製、FP90)を使用して、1°C/minの昇温速度で測定した軟化温度(流出開始温度)である。

[0042]

(ガラス転移温度(Tg))

本発明のトナーのTgは、下記の示差走査型熱量計を用いて、下記条件で測定した。

(i) 示差走査熱量計: SEIKO1DSC100

SEIKO1SSC5040 (Disk Station)

(ii) 測定条件:温度範囲 ; 25~150℃

昇温速度 ; 10℃/min

サンプリング時間; 0.5 sec

サンプル量 ;10mg

[0043]

(分子量)

トナー中に含まれる樹脂についてのGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)による数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)およびピーク分子量Mpの測定は、以下のように行った。

トナー試料 8 0 m g を T H F (テトラヒドロフラン) 1 0 m 1 に溶解して試料 液を調製し、5 μ m のフィルターで濾過して、この試料液 1 0 0 μ 1 をカラムに 注入し、下記の条件で保持時間の測定を行う。また、平均分子量既知のポリスチレンを標準物質として用いて、保持時間を測定して、あらかじめ作成しておいた 検量線から試料の数平均分子量をポリスチレン換算で求めた。

(i)カラム : ガードカラム+GLR400M+GLR400M+G

LR400(全て日立製作所(株)製)

(ii) カラム温度 :40℃

(iii) 移動相(流量):THF(1ml/min)

(iv) ピーク検出法 : UV (254 n m)

[0044]

(針入度、耐熱保存性)

トナーを10gずつ計量し、20ccのガラス容器に入れ、50℃にセットした恒温槽に5時間放置した後、針入度計で針入度を測定した。

[0045]

(静止摩擦係数)

本発明で用いる中間転写体の静止擦係数は、以下のようにして求めることがで きる。

ポータブル静摩擦計(新東科学(株) 製、HEIDON トライボギヤ ミューズ TYPE94i200)を使用した。この静摩擦計は、感光体ベルト及び中間転写体と静摩擦計の平面圧子との接触を均一にするために、圧版をベルト内周側に挟みこんで使用される。ここで、感光体ベルト及び中間転写体に代えて、それぞれドラム状のものを使用することもできる。この場合、接触面積が多少減り、データのばらつきが若干増加するが、平均化などで問題とはならない。

[0046]

静止摩擦係数は、静止摩擦計の下部に設けられた平面圧子とベルトの間に働く 最大摩擦力を計測し、垂直方向に方向に互いに押し合う力との比により得ること ができる。また、この平面圧子は、Φ40の金属製プローブで約40gfと軽く 、ベルト表面へ傷がつくなどの不具合をけ避けられるものである。さらに、平面 圧子とベルトの間に緩衝材を付けて測定する。この場合、緩衝材に薄地の布を用 いた。

[0047]

平面圧子とベルトとの間にこのような緩衝材をつける理由は、中間転写体(又は感光体ベルト)は表面粗さと素材自体の柔らかさによる変形がある。また、トナーは粉体であるため、ベルト表面の凹凸に倣い、凹部の下の方にも密着するものである。よって、実際のベルトとトナーとの付着力として表わされるベルト表面の静摩擦係数は、このような凹凸面の凹部も含んだ測定値である必要がある。そこで、凹凸面に対してもなじむことができ、かつ、相手部材を痛めない程度の柔軟でほぐれやすい材質の緩衝材を用いて測定するようにする。これにより、ベルトに平均的な押圧をかけることができるので、精度の良い静摩擦係数を得ることができる。ここで用いた布の繊維束は、0.5mm程度の太さであり、さらにその繊維は5~30μm程度となっているため、これを平面圧子とベルトの間につけて押圧すれば、繊維が適度に変形し、時には少しずつほぐれてベルトに平均的な押圧をかけることができる。

[0048]

ところで、静止摩擦係数は、上記静止摩擦計による測定以外にも、特開平 8 - 2 1 1 7 5 7 で記載されているような、勾配をかけて圧子の滑り落ち始める時の角度 θ を求めて μ = t a n θ から求める方法もある。同公報では、新東科学(株)製HEIDON-1 4 D R の A S T M D − 1 8 9 4 で規定された平面圧子にポリエチレンテレフタレート(PET)シートを巻き付け、測定対象物と上記平面圧子間に200g f の垂直荷重をかけ水平方向に100mm/min.の速度でサンプルシートを移動させたときのPETシートとサンプルシートのすべり抵抗を測定している。しかし、圧子に使われるPETなどの伸展樹脂材は、上述したようにトナーが中間転写体10の凹凸に倣って変形しつつ付着するような状態

を再現できず、表面凸部のみで摩擦力を見るものである。また、このような計測器では、対象片を切り出してサンプルシートを作成するため、半ば破壊検査となり、ランニング中に随時測定するようなリアルタイムの評価ができない。よって、ポータブル静止摩擦計が望ましい。

[0049]

(ワックスの分散平均粒径)

本発明に関わるワックスの分散平均粒径は、トナーの超薄切片をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察することにより解析できる。必要によりTEM像をコンピュータに取り込み画像処理ソフトウエアにより分散平均粒子径を求める。TEM以外の手段として光学顕微鏡、CCDカメラ像、レーザ顕微鏡等が利用でき、平均粒子径が測定できる手段であれば特に制約されない。

[0050]

(バインダー樹脂)

本発明で用いるトナーのバインダー樹脂としては、従来公知の各種のものを用 いることができる。このようなものとしては、例えば、ポリスチレン、ポリρー クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の重合体 ; スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、ス チレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチ レンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチ レンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、ス チレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体 、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーαークロルメタクリル酸 メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチ ルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重 合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸 共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体; ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ 酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポ リオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリ

ル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族叉は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。特に、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂がより好ましい。

[0051]

ここで、ポリエステル樹脂としては、各種のタイプのものが使用できるが、特に、下記成分①と②とからなるものが好ましい。

- ① 2 価のカルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物のいずれかから選ばれる少なくとも一種、
 - ② 下記一般式(1)で示されるジオール成分 【0052】

【化1】

(式中、x及びyは0又は1以上の数を示し、その上限値は、通常、10程度である)

[0053]

前記一般式(1)で示されるジオール成分の例としては、ポリオキシプロピレンー(n)ーポリオキシエチレンー(n)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(n)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレンー(n)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン等が挙げられるが、特に、2. $1 \le n \le 2$. 5 であるポリオキシプロピレンー(n)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン及び2. $0 \le n \le 2$. 5 であるポリオキシエチレンー(n)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン及び2. $0 \le n \le 2$. 5 であるポリオキシエチレンー(n)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。このようなジオール成分は、ガラス転移温度を向上させ、反応を制御し易くするという利点がある。

[0054]

なお、ジオール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1

, 2 ーブタンジオール、 1 、 3 ーブタンジオール、 1 , 4 ーブタンジオール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール等の脂肪族ジオールを使用することも可能である。

[0055]

前記ポリエステル樹脂は、前記成分①、②の他に、③3価以上のカルボン酸成分や3価以上の多価アルコール成分を含有することができる。

3価以上の多価カルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物の一例としては、1,2,4ーベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1,3,5ーベンゼントリカルボン酸、1,2,4ーシクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7ーナフトレントリカルボン酸、1,2,4ーナフタレントリカルボン酸、1,2,4ーナフタレントリカルボン酸、1,2,5ーヘキサトリカルボン酸、1,3ージカルボキシルー2ーメチルー2ーメチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1,2,7,8ーオクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸及びこれらのモノメチル、モノエチル、ジメチルおよびジエチルエステル等が挙げられる。

[0056]

3価以上の多価アルコールの例としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタトリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチルー1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

[0057]

ここで、前記した3価以上の多価単量体成分の配合割合は、単量体組成物全体の1~30モル%程度が適当である。1モル%未満の時には、トナーの耐オフセット性が低下し、また、耐久性も悪化しやすい。一方、30モル%を超える時には、トナーの定着性が悪化しやすい。

[0058]

これらの3価以上の多価単量体成分のうち、特に、ベンゼントリカルボン酸、これらの酸の無水物又はエステル等のベンゼントリカルボン酸類が好ましい。すなわち、ベンゼントリカルボン酸類を用いることにより、定着性と耐オフセット性の両立を図ることができる。

[0059]

本発明では、トナーバインダーとして、前記ポリエステル樹脂の他、ポリオー ル樹脂を好ましく使用することができる。

[0060]

また、ポリエステル樹脂またはポリオール樹脂は、高い架橋密度を持たせると、透明性や光沢度が得られにくくなるため、好ましくは、非架橋もしくは弱い架橋(THF不溶分が5%以下)であることが好ましい。

また、これらのバインダー樹脂の製造法は、特に限定されるものではなく、塊 状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等のいずれも用いることが出来る。

[0061]

(着色剤)

本発明のトナーの着色剤としては、従来公知の各種の染料及び顔料が使用できる。このようなものとしては、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄 黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、オイルイエロー、ハンザイエロー、(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラゲンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイヤーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRLL、F4RH)、ファストスカレートVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリ

アントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジン マルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B 、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジアム、エオシンレーキ、ローダミンレ ーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレットB、チオ インジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ク ロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ 、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブル ーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシア ニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、イ ンジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチル バイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサジンバイオレット、ア ントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピ リジアンエメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、 グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタ ロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトポン 及びそれらの混合物等でが挙げられる。その使用量は、一般にバインダー樹脂1 00重量部に対し0.1~50重量部である。

[0062]

(マスターバッチ顔料)

本発明では、樹脂と顔料との親和性を向上させる目的で、あらかじめ樹脂と顔料を重量比1:1程度で混合、混練りしたマスターバッチ顔料を用いることもできる。より好ましくは低極性溶媒可溶成分量の樹脂と顔料を有機溶剤を用いずに加熱混練して製造することで、環境帯電安定性の優れたマスターバッチ顔料とすることができる。さらに、乾燥粉体顔料を用い、樹脂と濡らす方法として水を用いることでより分散性をより向上できる。一般的に着色剤として使用される有機顔料は疎水性であるが、その製造工程においては水洗、乾燥という工程をとっているため、ある程度の力を加えれば顔料凝集体内部にまで水を染み込ませることが可能である。この凝集体内部に水が染み込んだ顔料と樹脂を混合したものを、開放型の混練機で、100℃以上の設定温度で混練すると、凝集体内部の水は瞬

時に沸点に達し、体積膨張するため、凝集体内部から凝集体を解砕しようとする力が加わることになる。この凝集体内部からの力は、外部から加える力に比べ非常に効率良く凝集体を解砕することが可能である。さらにこの時、樹脂は軟化点以上の温度に加熱されているため、粘度が低くなり、凝集体を効率よく濡らすようになるのと同時に、凝集体内部の沸点温度近い水といわゆるフラッシングに似た効果で置換されることにより、1次粒子に近い状態で顔料が分散したマスターバッチ顔料を得ることができる。さらに、水が蒸発している過程においては、水の蒸発に伴う気化熱を混練物から奪うため、混練物の温度は100℃以下の比較的低温高粘度に保持されるため、剪断力が有効に顔料凝集体に加えられるという効果も合せもつ。マスターバッチ顔料製造用の開放型混練機としては通常の2本ロール、3本ロールの他、バンバリーミキサーを開放型として使用する方法や、三井鉱山社製連続式2本ロール混練機等を用いることができる。

[0063]

(帯電制御剤)

タロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。本発明において帯電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2~5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静止電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

[0064]

(キャリア)

また、本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混 合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100 重量部に対してトナー1~10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子 径20~200μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャ リアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系 樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹 脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニ ルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレー ト樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコー ル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル 共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン 樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂 等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗 化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリ ヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体 、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビ ニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシ リコーン樹脂等が使用できる。またこれら被覆材料の膜厚は 0.01~3μm、

より好ましくは $0.1\sim0.3\mu$ mである。 0.01μ m以下であると膜制御が困難でかつコート膜としての機能が発揮できない。さらに 3μ m以上であると導電性が得られず、好ましくない。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 1μ m以下のものが好ましい。平均粒子径が 1μ mよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

[0065]

また、本発明のトナーは、キャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは 、非磁性トナーとしても用いることができる。

[0066]

(磁性材料)

更に、本発明のトナーは、磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。磁性トナーとする場合には、トナー粒子に磁性体の微粒子を含有させれば良い。斯かる磁性体としては、フェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、ニッケル、コバルトなどの強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン銅アルミニウム、マンガンー銅ー錫、などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種頼の合金、二酸化クロム、その他を挙げることができる。磁性体は、平均粒径が 0.1~1μmの微粉末の形態で均一に分散されて含有されることが好ましい。そして磁性体の含有割合は、得られるトナーの100重量部に対して、10~70重量部であることが好ましく、特に20~50重量部であることが好ましい。

[0067]

(ワックス)

トナーあるいは現像剤に定着離型性を持たせる為に、トナーあるいは現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。特に画像定着部にオイル塗布を行わない、オイルレス定着機を用いた場合、トナー中にワックスを含むことが好ましい。前記ワツクスは、その融点が40~120℃のものであり、特に50~11

○℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があり、一方融点が過小のときには耐オフセツト性、耐久性が低下する場合がある。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば(10℃/min)で加熟したときの融解ピーク値を融点とする。ワックスの含有量は0~20重量部が好ましく、特に0~10重量部であることがより好ましい。

[0068]

本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が60~150℃のポリオレフィン、エステルが好ましく、さらには当該軟化点が70~120℃のポリオレフィン、エステルが好ましい。

[0069]

さらに好ましくは、酸価 5 以下の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス、酸価 1 0~3 0 の酸化ライスワックス及びサゾールワックスから選ばれた少なくとも一種のワックス類を含有することが効果的であることが判明した。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスは、カルナウバワックスを原料にして遊離脂肪酸を脱離したものであり、このため酸価が 5 %以下となり、且つ従来のカルナウバワックスより微結晶となり、結着樹脂中での分散平均粒径が1μm以下となり、分散性が向上する。モンタン系エステルワックスは鉱物より精製されたものであり、カルナウバワックスと同様に微結晶となり、結着樹脂中での分散平均粒径が1μm以下となり、分散性が向上する。モンタン系エステルワックスの場合、酸価として特に 5~14であることが好ましい。

なおワックスの分散径は 3μ m以下であることが望ましく、より好ましくは 2μ m以下、さらに好ましくは 1μ m以下である。 3μ m以上の分散径になるとワ

ックス流出性、転写材剥離性は向上するが、トナーとしての高温高湿耐久性、帯 電安定性等が低下する。

[0070]

また、酸化ラスイスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものである。酸価は10~30であることが好ましく、10未満では定着下限温度が上昇し低温定着性が不十分となり、30より大きいとコールドオフセット温度が上昇しやはり低温定着性が不十分となる。サゾールワックスは、サゾール社製サゾールワックスH1、H2、A1、A2、A3、A4、A6、A7、A14、C1、C2、SPRAY30、SPRAY40等が使用できるが、中でもH1、H2、SPRAY30、SPRAY40が低温定着、保存安定性にすぐれ好ましい。また、上記ワックスは単独で用いても組み合わせて用いても良く、結着樹脂100重量部に対して1~15重量部、好ましくは2~10重量部含有させることで、前記に示した良好な結果が得られる。

[0071]

(クリーニング性向上剤)

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤をトナー中に含有あるいはトナー表面に添加あるいは、現像剤中に含有あるいは表面に添加することがより好ましい。クリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。クリーニング性向上剤の含有量は0.001~5重量部が好ましく、特に0.001~1重量部であることがより好ましい。

[0072]

(製造方法)

本発明のトナーを好ましく製造する方法としては、少なくともバインダー樹脂、主帯電制御剤および顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、溶融混練する工程と、粉砕する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適

用できる。また、機械的に混合する工程や溶融混練する工程において、粉砕または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

[0073]

ここで言う製品となる粒子以外の粉末(副製品)とは、溶融混練する工程後、 粉砕工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や溶融混練する工程で原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。

[0074]

少なくともバインダー剤樹脂、主帯電制御剤および顔料、副製品を含む現像剤 成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用 いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

[0075]

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。

この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、バインダー剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。またトナー中の揮発性成分量を制御する場合、溶融混練温度と時間、雰囲気は、その時の残留揮発性成分量をモニターしながら最適条件を設定することがより好ましい。

[0076]

以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉砕する。この粉砕工程に おいては、まず粗粉砕し、次いで微粉砕することが好ましい。この際 ジェット 気流中で衝突板に衝突させて粉砕したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉砕する方式が好ましく用いられる。

[0077]

この粉砕工程が終了した後に、粉砕物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば体積平均粒径が $5\sim20~\mu$ mのトナー(母体粒子)を製造する。トナーの体積平均粒径は $2\sim8~\mu$ mであることが、画像品質、製造コスト、外添剤との被覆率等からより好ましい。体積平均粒径は例えば、COULTERT A-II(COULTER ELECTRONICS, INC)等を用いて測定できる。

[0078]

また、トナーを調製する際には、トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を 高めるために、以上のようにして製造されたトナーにさらに先に挙げた本発明の 酸化物微粒子、疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添 剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温 度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中 または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時 間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を 与えても良いし、その逆でも良い。

[0079]

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

また、その他の製造法として、重合法、カプセル法等を用いることも可能である。これらの製造法の概略を以下に述べるが、これに限定されるものではない。

[0080]

(重合法)

- ① 重合性モノマー、必要に応じて重合開始剤、着色剤等を水性分散媒中で造粒する。
 - ② 造粒されたモノマー組成物粒子を適当な粒子径に分級する。
 - ⑤ 上記分級により得た規定内粒径のモノマー組成物粒子を重合させる。

④ 適当な処理をして分散剤を取り除いた後、上記により得た重合生成物をろ 過、水洗、乾燥して母体粒子を得る。

[0081]

(カプセル法)

- ① 樹脂、必要に応じて着色剤等を混練機等で混練し、溶融状態のトナー芯材を得る。
 - ② トナー芯材を水中に入れて強く撹拌し、微粒子状の芯材を作成する。
- ③ シェル材溶液中に上記芯材微粒子を入れ、撹拌しながら、貧溶媒を滴下し、芯材表面をシェル材で覆うことによりカプセル化する。
 - ④ 上記により得たカプセルをろ過後、乾燥して母体粒子を得る。

[0082]

本発明のトナーは、溶解分離法により好ましく製造することができる。この方法には、例えば、有機溶媒中に少なくとも、イソシアネート基を含有するポリエステル系プレポリマーが溶解し、顔料系着色剤が分散し、離型剤が溶解ないし分散している油性分散液を水系媒体中に無機微粒子及び/又はポリマー微粒子の存在下で分散させるとともに、この分散液中で該プレポリマーをポリアミン及び/又は活性水素含有基を有するモノアミンと反応させてウレア基を有するウレア変性ポリエステル系樹脂を形成させ、このウレア変性ポリエステル系樹脂を含む分散液からそれに含まれる液状媒体を除去する方法(特開平11-13366号、特開平11-149180号等)等が包含される。

[0083]

本発明の母体トナーに関してのSF-1、SF-2は、以下のようにして測定される。

なお、母体トナーとは、外添剤等の外部から添加される成分を含まない、バインダー樹脂により固定された成分からなるトナーを意味する。

超高分解能 FE-SEM (例えば、(株)日立製作所製 S-5200) にて、1000 倍に拡大したトナー像を100 個サンプリングし、その画像を例えば ニコレ社製画像解析装置(LuzexIII)に導入して下記式より算出する。

SF-1=((トナー粒子の絶対最大長)2/トナー粒子の投影面積)

$$\times (\pi/4) \times 100$$
 · · ·式(1)

SF-2=(トナー粒子周長/トナーの投影面積)

$$\times (1/4\pi) \times 100$$
 ···式(2)

それぞれの式から算出される値は、SF-1:トナー粒子の丸さ、SF-2: はトナー粒子表面の凹凸を意味する。

[0084]

(中間転写体)

本発明における転写システムの中間転写体の1つの実施形態について説明する

図1は本実施形態に係る画像形成装置(複写機)の概略構成図である。像担持体としての感光体ドラム(以下、感光体という)10の回りには、帯電装置としての帯電ローラ20、露光装置30、クリーニングブレードを有するクリーニング装置60、除電装置としての除電ランプ70、現像装置40、中間転写体としての中間転写体50とが配設されている。該中間転写体50は、複数の懸架ローラ51によって懸架され、図示しないモータ等の駆動手段により矢印方向に無端状に走行するように構成されている。この該懸架ローラ51の一部は、中間転写体へ転写バイアスを供給する転写バイアスローラとしての役目を兼ねており、図示しない電源から所定の転写バイアス電圧が印加される。また、該中間転写体50のクリーニングブレードを有するクリーニング装置90も配設されている。また、該中間転写体50に対向し、最終転写材としての転写紙100に現像像を転写するための転写手段として転写ローラ80が配設され、該転写ローラ80は図示しない電源装置により転写バイアスを供給される。そして、上記中間転写体50の周りには、電荷付与手段としてのコロナ帯電器52が設けられている。

[0085]

上記現像装置40は、現像剤担持体としての現像ベルト41と、該現像ベルト41の回りに併設した黒(以下、Bkという)現像ユニット45K、イエロー(以下、Yという)現像ユニット45Y、マゼンタ(以下、マゼンタという)現像ユニット45M、シアン(以下、Cという)現像ユニット45Cとから構成されている。また、該現像ベルト41は、複数のベルトローラに張り渡され、図示し

ないモータ等の駆動手段により矢印方向に無端状に走行するように構成され、上 記感光体10との接触部では該感光体10とほぼ同速で移動する。

各現像ユニットの構成は共通であるので、以下の説明はBk現像ユニット50Bkについてのみ行ない、他の現像ユニット50Y、50M、50Cについては、図中でBk現像ユニット50Bkにおけるものと対応する部分に、該ユニットにおけるものに付した番号の後にY、M、Cを付すに止め説明は省略する。現像ユニット50Bkは、トナー粒子とキャリア液成分とを含む、高粘度、高濃度の液体現像剤を収容する現像タンク42Bkと、下部を該現像タンク42Bk内の液体現像剤に浸漬するように配設された汲み上げローラ43Bkと、該汲み上げローラ43Bkから汲み上げられた現像剤を薄層化して現像ベルト41に塗布する塗布ローラ44Bkは、導電性を有しており、図示しない電源から所定のバイアスが印加される。

[0086]

なお、本実施形態に係る複写機の装置構成としては、図1に示すような装置構成以外にも、図2に示すような、各色の現像ユニット45を感光体10の回りに併設した装置構成であっても良い。

[0087]

次に、本実施形態に係る複写機の動作について説明する。図1において、感光体10を矢印方向に回転駆動しながら帯電ローラ20により一様帯電した後、露光装置30により図示しない光学系で原稿からの反射光を結像投影して該感光体10上に静電潜像を形成する。この静電潜像は、現像装置40により現像され、顕像としてのトナー像が形成される。現像ベルト41上の現像剤薄層は、現像領域において感光体との接触により薄層の状態で該ベルト41から剥離し、感光体10上の潜像の形成されている部分に移行する。この現像装置40により現像されたトナー像は、感光体10と等速移動している中間転写体50との当接部(一次転写領域)にて中間転写体50の表面に転写される(一次転写)。3色あるいは4色を重ね合わせる転写を行う場合は、この行程を各色ごとに繰り返し、中間転写体50にカラー画像を形成する。

[0088]

上記中間転写体上の重ね合せトナー像に電荷を付与するための上記コロナ帯電器52を、該中間転写体50の回転方向において、上記感光体10と該中間転写体50との接触対向部の下流側で、かつ該中間転写体50と転写紙100との接触対向部の上流側の位置に設置する。そして、このコロナ帯電器52が、該トナー像に対して、該トナー像を形成するトナー粒子の帯電極性と同極性の真電荷を付与し、転写紙100へ良好な転写がなされるに十分な電荷をトナー像に与える。上記トナー像は、上記コロナ帯電器52によりに帯電された後、上記転写ローラ80からの転写バイアスにより、図示しない給紙部から矢印方向に搬送された転写紙100上に一括転写される(二次転写)。この後、トナー像が転写された転写紙100は、図示しない分離装置により感光体10から分離され、図示しない定着装置で定着処理がなされた後に装置から排紙される。一方、転写後の感光体10は、クリーニング装置60よって未転写トナーが回収除去され、次の帯電に備えて除電ランプ70により残留電荷が除電される。

[0089]

該中間転写体の静止摩擦係数は前述したように、好ましくは $0.1\sim0.6$ 、より好ましくは $0.3\sim0.5$ が良い。該中間転写体の体積抵抗は数 Ω cm以上 $10^3\Omega$ cm以下であることが好ましい。体積抵抗を数 Ω cm以上 $10^3\Omega$ cm以下とすることにより、中間転写体自身の帯電を防ぐとともに、電荷付与手段により付与された電荷が該中間転写体上に残留しにくくなるので、二次転写時の転写ムラを防止できる。また、二次転写時の転写バイアス印加を容易にできる。

[0090]

中間転写体の材質は特に制限されず、公知の材料が全て使用できる。その一例を以下に示す。(1)ヤング率(引張弾性率)の高い材料を単層ベルトとして用いたものであり、PC(ポリカーボネイト)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PAT(ポリアルキレンテレフタレート)、PC(ポリカーボネイト)/PAT(ポリアルキレンテレフタレート)のブレンド材料、ETFE(エチレンテトラフロロエチレン共重合体)/PC、ETFE/PAT、PC/PATのブレンド材料、カーボンブラック分散の熱硬化性ポリイミドなど。これらヤング率の高い単層ベルトは画像形成時の応力に対する変形量が少なく、特にカラー画像形

成時にレジズレを生じにくいとの利点を有している。(2)上記のヤング率の高いベルトを基層とし、その外周上に表面層または中間層を付与した2~3層構成のベルトであり、これら2~3層構成のベルトは単層ベルトの硬さに起因し発生するライン画像の中抜けを防止しうる性能を有している。(3)ゴムおよびエラストマーを用いたヤング率の比較的低いベルトであり、これらのベルトは、その柔らかさによりライン画像の中抜けが殆ど生じない利点を有している。また、ベルトの幅を駆動ロールおよび張架ロールより大きくし、ロールより突出したベルト耳部の弾力性を利用して蛇行を防止するので、リブや蛇行防止装置を必要とせず低コストを実現できる。

[0091]

中間転写ベルトは、従来から弗素系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド 樹脂等が使用されてきていたが、近年ベルトの全層や、ベルトの一部を弾性部材 にした弾性ベルトが使用されてきている。樹脂ベルトを用いたカラー画像の転写 は以下の課題がある。

[0092]

カラー画像は通常4色の着色トナーで形成される。1枚のカラー画像には、1層から4層までのトナー層が形成されている。トナー層は1次転写(感光体から中間転写ベルトへの転写)や、2次転写(中間転写ベルトからシートへの転写)を通過することで圧力を受け、トナー同士の凝集力が高くなる。トナー同士の凝集力が高くなると文字の中抜けやベタ部画像のエッジ抜けの現象が発生しやすくなる。樹脂ベルトは硬度が高くトナー層に応じて変形しないため、トナー層を圧縮させやすく文字の中抜け現象が発生しやすくなる。

[0093]

また、最近はフルカラー画像を様々な用紙、例えば和紙や意図的に凹凸を付け や用紙に画像を形成したいという要求が高くなってきている。しかし、平滑性の 悪い用紙は転写時にトナーと空隙が発生しやすく、転写抜けが発生しやすくなる 。密着性を高めるために2次転写部の転写圧を高めると、トナー層の凝縮力を高 めることになり、上述したような文字の中抜けを発生させることになる。

弾性ベルトは次の狙いで使用される。弾性ベルトは、転写部でトナー層、平滑

性の悪い用紙に対応して変形する。つまり、局部的な凹凸に追従して弾性ベルトは変形するため、過度にトナー層に対して転写圧を高めることなく、良好な密着性が得られ文字の中抜けの無い、平面性の悪い用紙に対しても均一性の優れた転写画像を得ることが出来る。

[0094]

弾性ベルト用樹脂は、ポリカーボネート、フッ素系樹脂(ETFE、PVDF)、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリーαーメチルスチレン、スチレン ーブタジエン共重合体、スチレンー塩化ビニル共重合体、スチレンー酢酸ビニル 共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重 合体(スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重 合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共 重合体及びスチレンーアクリル酸フェニル共重合体等)、スチレンーメタクリル 酸エステル共重合体(スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタ クリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸フェニル共重合体等)、スチ レンーαークロルアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーア クリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂(スチレンまたはスチレン置換体 を含む単重合体または共重合体)、メタクリル酸メチル樹脂、メタクリル酸ブチ ル樹脂、アクリル酸エチル樹脂、アクリル酸ブチル樹脂、変性アクリル樹脂(シ リコーン変性アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂変性アクリル樹脂、アクリル・ウレ タン樹脂等)、塩化ビニル樹脂、スチレンー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー 酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹 脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプ ロピレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニリデン、アイオノマー樹脂、ポリウレ タン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合 体、キシレン樹脂及びポリビニルブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、変性ポリフ ェニレンオキサイド樹脂等からなる群より選ばれる1種類あるいは2種類以上を 使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではないことは当然 である。

[0095]

弾性材ゴム、エラストマーとしては、ブチルゴム、フッ素系ゴム、アクリルゴム、EPDM、NBR、アクリロニトリルーブタジエンースチレンゴム天然ゴム、イソプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレンープロピレンターポリマー、クロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ウレタンゴム、シンジオタクチック1,2ーポリブタジエン、エピクロロヒドリン系ゴム、リコーンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ポリノルボルネンゴム、水素化ニトリルゴム、熱可塑性エラストマー(例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリウレア、ポリエステル系、フッ素樹脂系)等からなる群より選ばれる1種類あるいは2種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではないことは当然である。

[0096]

抵抗値調節用導電剤に特に制限はないが、例えば、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウムやニッケル等の金属粉末、酸化錫、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化インジウム、チタン酸カリウム、酸化アンチモンー酸化錫複合酸化物(ATO)、酸化インジウムー酸化錫複合酸化物(ITO)等の導電性金属酸化物、導電性金属酸化物は、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の絶縁性微粒子を被覆したものでもよい。上記導電剤に限定されるものではないことは当然である。

[0097]

表層材料、表層は弾性材料による感光体への汚染防止と、転写ベルト表面への表面摩擦抵抗を低減させてトナーの付着力を小さくしてクリーニング性、2次転写性を高めるものが要求される。たとえばポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の1種類あるいは2種類以上を使用し表面エネルギーを小さくし潤滑性を高める材料、たとえばフッ素樹脂、フッ素化合物、フッ化炭素、2酸化チタン、シリコンカーバイト等の粉体、粒子を1種類あるいは2種類以上または粒径を異ならしたものを分散させ使用することができるまたフッ素系ゴム材料のように熱処理を行うことで表面にフッ素リッチな層を形成させ表面エネルギーを小さくさせたものを使用することもできる。

[0098]

ベルトの製造方法は限定されるものではない。このような方法としては、

①回転する円筒形の型に材料を流し込みベルトを形成する遠心成型法、②液体 塗料を噴霧し膜を形成させるスプレイ塗工法、③円筒形の型を材料の溶液の中に 浸けて引き上げるディッピング法、④内型、外型の中に注入する注型法、⑤円筒 形の型にコンパウンドを巻き付け、加硫研磨を行う方法等があるが、これらに限 定されるものではなく、複数の製法を組み合わせてベルトを製造することが一般 的である。

[0099]

弾性ベルトにおいて、その伸びを防止する方法として、伸びの少ない芯体樹脂層にゴム層を形成する方法、芯体層に伸びを防止する材料を入れる方法等があるが、特に製法に関わるものではない。

伸びを防止する芯体層を構成する材料は、例えば、綿、絹、などの天然繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、ポリアセタール繊維、ポリフロロエチレン繊維、フェノール繊維などの合成繊維、炭素繊維、ガラス繊維、ボロン繊維などの無機繊維、鉄繊維、銅繊維などの金属繊維からなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を用い織布状あるいは糸状のものができる。もちろん上記材料に限定されるものではない。

[0100]

糸は1本または複数のフィラメントを撚ったもの、片撚糸、諸撚糸、双糸等、 どのような撚り方であってもよい。また、例えば上記材料群から選択された材質 の繊維を混紡してもよい。もちろん糸に適当な導電処理を施して使用することも できる。

[0101]

一方、織布は、メリヤス織り等どのような織り方の織布でも使用可能であり、 もちろん交織した織布も使用可能であり当然導電処理を施すこともできる。

芯体層を設ける製造方法は特に限定されるものではない。例えば、筒状に織った織布を金型等に被せ、その上に被覆層を設ける方法、筒状に織った織布を液状

ゴム等に浸漬して芯体層の片面あるいは両面に被覆層を設ける方法、糸を金型等 に任意のピッチで螺旋状に巻き付け、その上に被覆層を設ける方法等を挙げるこ とができる。

弾性層の厚さは、弾性層の硬度にもよるが、厚すぎると表面の伸縮が大きくなり表層に亀裂の発生しやすくなる。又、伸縮量が大きくなることから画像に伸びちじみが大きくなること等から厚すぎることは好ましくない。その厚さは、1 m m以上であり、その上限値は5 m m 程度である。

[0102]

(タンデム型カラー画像形成装置)

本発明のタンデム型カラー画像形成装置の実施形態について説明する。タンデム型の電子写真装置には、図3に示すように、各感光体1上の画像を転写装置2により、シート搬送ベルト3で搬送するシートsに順次転写する直接転写方式のものと、図4に示すように、各感光体1上の画像を1次転写装置2によりいったん中間転写体4に順次転写して後、その中間転写体4上の画像を2次転写装置5によりシートsに一括転写する間接転写方式のものとがある。転写装置5は転写搬送ベルトであるが、ローラ形状も方式もある。

[0103]

直接転写方式のものと、間接転写方式のものとを比較すると、前者は、感光体 1を並べたタンデム型画像形成装置Tの上流側に給紙装置6を、下流側に定着装置7を配置しなければならず、シート搬送方向に大型化する欠点がある。

これに対し、後者は、2次転写位置を比較的自由に設置することができる。

給紙装置 6、および定着装置 7 をタンデム型画像形成装置 T と重ねて配置することができ、小型化が可能となる利点がある。

[0104]

また、前者は、シート搬送方向に大型化しないためには、定着装置7をタンデム型画像形成装置Tに接近して配置することとなる。そのため、シートsがたわむことができる十分な余裕をもって定着装置7を配置することができず、シートsの先端が定着装置7に進入するときの衝撃(特に厚いシートで顕著となる)や、定着装置7を通過するときのシート搬送速度と、転写搬送ベルトによるシート

搬送速度との速度差により、定着装置7が上流側の画像形成に影響を及ぼしやす い欠点がある。

[0105]

これに対し、後者は、シートsがたわむことができる十分な余裕をもって定着 装置7を配置することができるから、定着装置7がほとんど画像形成に影響を及 ぼさないようにすることができる。

以上のようなことから、最近は、タンデム型電子写真装置の中の、特に間接転 写方式のものが注目されてきている。

そして、この種のカラー電子写真装置では、図4に示すように、1次転写後に感光体1上に残留する転写残トナーを、感光体クリーニング装置8で除去して感光体1表面をクリーニングし、再度の画像形成に備えていた。また、2次転写後に中間転写体4上に残留する転写残トナーを、中間転写体クリーニング装置9で除去して中間転写体4表面をクリーニングし、再度の画像形成に備えていた。

[0106]

以下、図面を参照しつつ、この場合の実施の形態につき説明する。

図5は、この発明の一実施の形態を示すもので、タンデム型間接転写方式の電子写真装置である。図中符号100は複写装置本体、200はそれを載せる給紙テーブル、300は複写装置本体100上に取り付けるスキャナ、400はさらにその上に取り付ける原稿自動搬送装置(ADF)である。複写装置本体100には、中央に、無端ベルト状の中間転写体10を設ける。

そして、図5に示すとおり、図示例では3つの支持ローラ14・15・16に 掛け回して図中時計回りに回転搬送可能とする。

この図示例では、3つのなかで第2の支持ローラ15の左に、画像転写後に中間転写体10上に残留する残留トナーを除去する中間転写体クリーニング装置17を設ける。

また、3つのなかで第1の支持ローラ14と第2の支持ローラ15間に張り渡した中間転写体10上には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの4つの画像形成手段18を横に並べて配置してタンデム画像形成装置20を構成する。



[0107]

そのタンデム画像形成装置20の上には、図5に示すように、さらに露光装置21を設ける。一方、中間転写体10を挟んでタンデム画像形成装置20と反対の側には、2次転写装置22を備える。2次転写装置22は、図示例では、2つのローラ23間に、無端ベルトである2次転写ベルト24を掛け渡して構成し、中間転写体10を介して第3の支持ローラ16に押し当てて配置し、中間転写体10上の画像をシートに転写する。

2次転写装置22の横には、シート上の転写画像を定着する定着装置25を設ける。定着装置25は、無端ベルトである定着ベルト26に加圧ローラ27を押し当てて構成する。

[0108]

上述した2次転写装置22には、画像転写後のシートをこの定着装置25へと 搬送するシート搬送機能も備えてなる。もちろん、2次転写装置22として、転 写ローラや非接触のチャージャを配置してもよく、そのような場合は、このシート搬送機能を併せて備えることは難しくなる。

[0109]

なお、図示例では、このような2次転写装置22および定着装置25の下に、 上述したタンデム画像形成装置20と平行に、シートの両面に画像を記録すべく シートを反転するシート反転装置28を備える。

さて、いまこのカラー電子写真装置を用いてコピーをとるときは、原稿自動搬送装置400の原稿台30上に原稿をセットする。または、原稿自動搬送装置400を開いてスキャナ300のコンタクトガラス32上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置400を閉じてそれで押さえる。

[0110]

そして、不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置400に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス32上へと移動して後、他方コンタクトガラス32上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ300を駆動し、第1走行体33および第2走行体34を走行する。そして、第1走行体33で光源から光を発射するとともに原稿面からの反射光をさらに反射して第

2走行体34に向け、第2走行体34のミラーで反射して結像レンズ35を通して読取りセンサ36に入れ、原稿内容を読み取る。

また、不図示のスタートスイッチを押すと、不図示の駆動モータで支持ローラ 14・15・16の1つを回転駆動して他の2つの支持ローラを従動回転し、中間転写体10を回転搬送する。同時に、個々の画像形成手段18でその感光体40を回転して各感光体40上にそれぞれ、ブラック・イエロー・マゼンタ・シアンの単色画像を形成する。そして、中間転写体10の搬送とともに、それらの単色画像を順次転写して中間転写体10上に合成カラー画像を形成する。

[0111]

一方、不図示のスタートスイッチを押すと、給紙テーブル200の給紙ローラ42の1つを選択回転し、ペーパーバンク43に多段に備える給紙カセット44の1つからシートを繰り出し、分離ローラ45で1枚ずつ分離して給紙路46に入れ、搬送ローラ47で搬送して複写機本体100内の給紙路48に導き、レジストローラ49に突き当てて止める。

[0112]

または、給紙ローラ50を回転して手差しトレイ51上のシートを繰り出し、 分離ローラ52で1枚ずつ分離して手差し給紙路53に入れ、同じくレジストローラ49に突き当てて止める。

そして、中間転写体10上の合成カラー画像にタイミングを合わせてレジストローラ49を回転し、中間転写体10と2次転写装置22との間にシートを送り込み、2次転写装置22で転写してシート上にカラー画像を記録する。

[0113]

画像転写後のシートは、2次転写装置22で搬送して定着装置25へと送り込み、定着装置25で熱と圧力とを加えて転写画像を定着して後、切換爪55で切り換えて排出ローラ56で排出し、排紙トレイ57上にスタックする。または、切換爪55で切り換えてシート反転装置28に入れ、そこで反転して再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録して後、排出ローラ56で排紙トレイ57上に排出する。

一方、画像転写後の中間転写体10は、中間転写体クリーニング装置17で、

画像転写後に中間転写体10上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成装置20による再度の画像形成に備える。

[0114]

ここで、レジストローラ49は一般的には接地されて使用されることが多いが 、シートの紙粉除去のためにバイアスを印加することも可能である。

さて、上述したタンデム画像形成装置20において、個々の画像形成手段18 は、詳しくは、例えば図6に示すように、ドラム状の感光体40のまわりに、帯 電装置60、現像装置61、1次転写装置62、感光体クリーニング装置63、 除電装置64などを備えてなる。

[0115]

【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例おいて、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。用いた評価機、および得られた特性および評価結果は表1に示した。実施例において評価は以下のように行った。

[0116]

(評価機)

評価で用いる画像は以下の評価機A、B、C、Dいずれかを用いて評価した。

[0117]

(評価機A)

4色の非磁性2成分系の現像部と4色用の感光体を有するタンデム方式のリコー 社製フルカラーレーザープリンター IPSiO Color 8000の定着 ユニットをオイルレス定着ユニットに改良しチューニングした評価機Aを用いて 評価した。印字速度は高速印字(20枚~50枚/min/A4まで変化)で評価した。

[0118]

(評価機B)

4色の非磁性2成分系の現像部と4色用の感光体を有するタンデム方式のリコー

社製フルカラーレーザープリンター IPSiO Color 8000を改良して、中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する、中間転写方式に変更して、かつ定着ユニットをオイルレス定着ユニットに改良しチューニングした評価機Bを用いて評価した。印字速度は高速印字(20枚~50枚/min/A4まで変化)で評価した。

[0119]

(評価機C)

4色の現像部が2成分系現像剤を1つのドラム状感光体に各色現像し、中間転写体に順次転写し、転写材に4色を一括転写する方式のリコー社製フルカラーレーザー複写機 IMAGIO Color 2800の定着ユニットをオイルレス定着ユニットに改良しチューニングした評価機Cを用いて評価した。

[0120]

(評価機D)

4色の現像部が非磁性一成分系現像剤を1つのベルト感光体に各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、転写材に4色を一括転写する方式のリコー社製フルカラーレーザープリンター IPSiO Color 5000の定着ユニットをオイルレス定着ユニットに改良し、オイル塗布型のままチューニングした評価機Dを用いて評価した。

[0121]

(評価機E)

4色の非磁性2成分系の現像部と4色用の感光体を有するタンデム方式のリコー社製フルカラーレーザープリンター IPSiO Color 8000をオイル塗布型定着部のままチューニングした評価機Eを用いて評価した。印字速度は高速印字(20枚~50枚/min/A4まで変化)で評価した。

[0122]

(評価項目)

1) クリーニング性

感光体上に0.85mg/cm²の付着量の40mm×40mmの画像を作り、未転写画像がクリーニング部を通過後複写機のスイッチを切り感光体を取り出

して、感光体上の画像部のあった箇所を透明なテープで剥がしとり、白い紙にそのテープを貼り残ったトナーをマクベス濃度計により測定し、クリーニング性を 判断した。評価としては、紙にテープを貼った時の濃度を差し引いた値を基準に して次のように評価した。

◎:0.02以下、○:0.03~0.04、△:0.05~0.07、×: 0.08以上

[0123]

2) 外添剤埋没性

[0124]

3) 文字画像内部の中抜け

単色モードで50%画像面積の画像チャートを30,000枚ランニング出力 した後、文字部画像をリコー社製タイプDXのOHPシートに4色重ねて出力さ せ、文字部の線画像内部が抜けるトナー未転写頻度を段階見本と比較し、4段階 法で評価した。×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

[0125]

4)トナー転写率

単色モードで7%画像面積の画像チャートを200,000枚ランニング出力 した後、投入したトナー量と廃トナー量の関係から転写率を算出した。

転写率=100×(投入トナー量-廃トナー量)/(投入トナー量)

転写率90以上を◎、90未満75以上を○、75未満60以上を△、60未満を×とした。

[0126]

5) 転写チリ

単色モードで50%画像面積の画像チャートを30,000枚ランニング出力 した後、10mm×10mmのベタ画像を4色重ねてリコー社製タイプ6000 ペーパーに出力させ、転写チリ度合いを段階見本と比較し、4段階法で評価した。×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

[0127]

6) 地肌汚れ

単色モードで50%画像面積の画像チャートを30,000枚ランニング出力した後、白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター(X-Rite社製)により測定し、4段階法で評価した。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れは良く、×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

[0128]

7) 定着性

耐ホットオフセット性、耐コールドオフセット性、巻き付き、紙づまり等の搬送トラブルの発生しにくさ等を定着性の基準として4段階で評価し、定着性の良好な順に◎、○、△、×として総合的な定着性を評価した。

[0129]

(2成分現像剤評価)

2成分系現像剤で画像評価する場合は、以下のように、シリコーン樹脂により 0.3μmの平均厚さでコーティングされた平均粒径50μmのフェライトキャリアを用い、キャリア100重量部に対し各色トナー5重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作成した。

[0130]

(キャリアの製造)

(i) 芯材

CuーZnフェライト粒子(重量平均径:35μm)

5000部

(ii) コート材

トルエン

450部

シリコーン樹脂SR2400(東レ・ダウコーニング・

シリコーン製、不揮発分50%)

4 5 0 部

アミノシランSH6020(東レ・ダウコーニング・

シリコーン製)

10部

カーボンブラック

10部

[0131]

上記コート材を10分間ホモミキサーで分散してコート液を調製し、このコート液と芯材を流動床内に回転式底板ディスクと攪拌羽根を設けた旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置に投入して、当該コート液を芯材上に塗布した。得られた塗布物を電気炉で250℃、2時間焼成し上記キャリアを得た

[0132]

(無機微粒子1)

平均粒径50 n mの疎水性シリカとしてRX-50 (日本アエロジル製)

[0133]

(無機微粒子2)

平均粒径35nmのチタニアMT-500B(テイカ製)をHMDS処理した チタニア

[0134]

(無機微粒子3)

蒸留精製したメチルトリメトキシシランを加熱し、ここに窒素ガスをバブリングし、メチルトリメトキシシランを窒素ガスで気流伴流して酸水素火炎バーナーに導入するとともに、噴霧ノズルから純水を供給し、この酸水素火炎中で燃焼分解させ、このときのメチルトリメトキシシラン添加量は1268g/hr、酸素ガス添加量は、2.8 Nm³/hr、水素ガス添加量は、2.0 Nm³/hr、窒素ガス添加量は、0.59 Nm³/hr、純水添加量は、5.6 g/hr、とし、球状シリカ微粉末の粒子受容熱量は1.28kcal/gであった。生成した球状シリカ微粉末に噴霧ノズルから11.2g/hrの供給速度でヘキサメチルジシラザンを供給し、バグフィルターで捕集した。ヘキサメチルジシラザンの導入部の温度は、300℃であった。得られた、シリカ微粉末は、平均粒径160nm、平均円形度0.975の球状シリカであった。

[0135]

(無機微粒子4)

- (1) 撹拌機、滴下ロート、温度計を備えた3リットルのガラス製反応器にメタノール623.7g、水41.4g、28%アンモニア水49.8gを添加して混合した。この溶液を35℃に調整し、撹拌しながらテトラメトキシシラン1163.7gおよび5.4%アンモニア水418.1gを同時に添加開始し、前者は6時間、そして後者は4時間かけて滴下した。テトラメトキシシラン滴下後も0.5時間撹拌を続け加水分解を行いシリカ微粒子の懸濁液を得た。ガラス製反応器にエステルアダプターと冷却管を取り付け、60~70℃に加熱しメタノール1132gを留去したところで水1200gを添加し、次いでさらに70~90℃に加熱しメタノール273gを留去し、シリカ微粒子の水性懸濁液を得た。
- (2) この水性懸濁液に室温でメチルトリメトキシシラン11.6g(テトラメトキシシランに対してモル比で0.1相当量)を0.5時間かけて滴下し、滴下後も12時間撹拌しシリカ微粒子表面の処理を行った。
- (3) こうして得られた分散液にメチルイソブチルケトン1440gを添加した後、80~110℃に加熱しメタノール水を7時間かけて留去した。得られた分散液に室温でヘキサメチルジシラザン357.6gを添加し120℃に加熱し3時間反応させ、シリカ微粒子をトリメチルシリル化した。その後溶媒を減圧下で留去して平均粒子径120nm、平均円形度0.990の球状疎水性シリカ微粒子477gを得た。

[0136]

(ポリオール樹脂1)

撹拌装置、温度計、 N_2 導入口、冷却管付セパラブルフラスコに、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂(数平均分子量:約360)378.4g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂(数平均分子量:約2700)86.0g、ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加体のジグリシジル化物〔前記一般式(1)においてn+m:約2.1〕191.0g、ビスフェノールF274.5g、p-クミルフェノール70.1g、キシレン200gを加えた。 N_2 雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加え、更に160

でまで昇温し減圧下で水を加え、水とキシレンをバブリングさせることで水、キシレン、他揮発性成分、極性溶媒可溶成分を除去し、180℃の反応温度で6~9時間重合させて、Mn;3800、Mw/Mn;3.9、Mp;5000、軟化点109℃、Tg58℃、エポキシ当量20000以上のポリオール樹脂1000gを得た(ポリオール樹脂1)。重合反応ではモノマー成分が残留しないように、反応条件を制御した。主鎖のポリオキシアルキレン部については、NMRにて確認した。

[0137]

(トナーの製造)

[ブラックトナー1、2]

水	1000部
フタロシアニングリーン含水ケーキ(固形分30%)	200部
カーボンブラック (#44 三菱化学社製)	540部
ポリオール樹脂 1	600部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度100℃に設定した2本ロールにより45分間混練を行ない、圧延冷却しパルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料を得た。

[0138]

ポリオール樹脂 1 95部 上記マスターバッチ 10部 帯電制御剤 (オリエント化学社製、ボントロン E-84) 2部 ワックス (脂肪酸エステルワックス、融点83℃、

粘度280mPa·s (90℃)) 5部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで30分溶融混練し、混練物を 圧延冷却した。その後、ジェットミルによる衝突板方式の粉砕機(I式ミル;日本ニューマチック工業社製)と旋回流による風力分級(DS分級機;日本ニューマチック工業社製)を用い、製造条件を変えて、以下のブラック色の着色粒子を 得た。 [0139]

ブラックトナー1:体積平均粒径:6.5μm、SF-1:129、SF-2

: 176

ブラックトナー2:体積平均粒径:6.5μm、SF-1:140、SF-2

: 185

[0140]

[ブラックトナー3]

ブラックトナー1の粉砕以降を機械式粉砕機(ターボミル;ターボ工業社製) と風力分級機(エルボージェット;日鉄鉱業社製)を用い、体積平均粒径:6. 7μm、SF-1:125、SF-2:140のブラック色の着色粒子を得た。

[0141]

[ブラックトナー4~6]

ブラックトナー1をサーフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)を用い、条件を変えて球形化処理を実施し、以下のSF-1、SF-2のブラック色の着色粒子を得た。

[0142]

ブラックトナー4:体積平均粒径6.5μm、SF-1 106、SF-2 120

ブラックトナー5:体積平均粒径6.6μm、SF-1 110、SF-2 133

ブラックトナー6:体積平均粒径6.7μm、SF-1 102、SF-2 115

[0143]

次に、イエロー、マゼンタ、シアントナーは、下記条件で混練りを行った。

[イエロートナー]

水 600部

Pigment Yellow 180 含水ケーキ (固形分50%) 1200部

ポリオール樹脂 1 600部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ

混合物を得た。これをロール表面温度130℃に設定した2本ロールにより45 分間混練を行ない、圧延冷却しパルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料を得 た。

[0144]

ポリオール樹脂1

9 2 部

上記マスターバッチ

16部

帯電制御剤(オリエント化学社製、ボントロン E-84)

2部

ワックス(脂肪酸エステルワックス、融点83℃、

粘度280mPa·s (90℃))

5 部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで30分溶融混練し、混練物を 圧延冷却した。

[0145]

「マゼンタトナー】

水 600部

Pigment Red 57 含水ケーキ (固形分50%)

1200部

ポリオール樹脂1

600部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度130℃に設定した2本ロールにより45分間混練を行ない、圧延冷却しパルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料を得た。

[0146]

ポリオール樹脂1

9 6部

上記マスターバッチ

8部

帯電制御剤(オリエント化学社製、ボントロン E-84)

2部

ワックス(脂肪酸エステルワックス、融点83℃、

粘度280mPa·s (90℃))

5 部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで30分溶融混練し、混練物を 圧延冷却した。

[0147]

[シアントナー]

水

600部

Pigment Blue 15:3 含水ケーキ (固形分50%)

1200部

ポリオール樹脂1

600部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度130℃に設定した2本ロールにより45分間混練を行ない、圧延冷却しパルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料を得た。

[0148]

ポリオール樹脂1

9 6 部

上記マスターバッチ

4部

帯電制御剤(オリエント化学社製、ボントロン E-84)

2 部

ワックス(脂肪酸エステルワックス、融点83℃、

粘度280mPa·s (90℃))

5 部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで30分溶融混練し、混練物を 圧延冷却した。

[0149]

上記、イエロー、マゼンタ、シアンの混練り品は、ブラックトナーと同様に粉砕機、粉砕条件等を変更して、下記表1にあるような着色粒子を得た。

[0150]

【表1】

	イエロー			マゼンタ			シアン		
	体積 平均粒径	SF-1	SF-2	体積 平均粒径	SF-1	SF-2	体積 平均粒径	SF-1	SF-2
トナー1	6.4	127	175	6.6	129	179	6.3	128	177
トナー2	6.5	133	188	6.7	137	184	6.5	133	181
トナー3	6.5	121	144	6.7	124	148	6.4	122	139
トナー4	6.5	105	121	6.5	108	125	6.6	106	123
トナー5	6.4	112	133	6.6	113	138	6.5	111	136
トナー6	6.4	103	118	6.7	103	116	6.5	104	116

[0151]

このトナーに、前記無機微粒子1~4を3.0wt%添加し、ヘンシェルミキ

サーで混合、目開き 5 0 μ mの篩を通過させ凝集物を取り除く事により各色トナーを得た。

[0152]

実施例1

各色トナー1に前記無機微粒子1を添加したトナー(現像剤)を評価機Aを用いて評価した。

[0153]

実施例2

実施例1のトナー1の代りにトナー3を使用する以外は、実施例1と同様にトナー(現像剤)を作成して評価した。

[0154]

実施例3、4

実施例1のトナー1の代りにトナー4、5を用いた以外は、実施例1と同様に トナー(現像剤)を作成して評価した。

[0155]

比較例1、2

実施例1のトナーをトナー2、6に変更する以外は、実施例1と同様にトナー (現像剤)を作成して評価した。

[0156]

実施例5

各色トナー5に前記無機微粒子2を添加したトナー(現像剤)を評価機Aを用いて評価した。

[0157]

実施例6

各色トナー5に前記無機微粒子3を添加したトナー(現像剤)を評価機Aを用いて評価した。

[0158]

実施例7

各色トナー5に前記無機微粒子4を添加したトナー(現像剤)を評価機Aを用

いて評価した。

[0159]

実施例8

実施例1のトナーに無機微粒子としてHDK-H2000(一次粒子径12nm)(クラリアントジャパン製)を1.0wt%追加した以外は、実施例1と同様にトナー(現像剤)を作成して評価した。

[0160]

実施例9

実施例7のトナーに無機微粒子としてHDK-H2000(一次粒子径12nm)(クラリアントジャパン製)を1.0wt%追加した以外は、実施例7と同様にトナー(現像剤)を作成して評価した。

[0161]

比較例3

各色のトナー1に無機微粒子としてHDK-H2000(一次粒子径12nm) (クラリアントジャパン製)を1.0wt%に変更した以外は、実施例1と同様にトナー(現像剤)を作成して評価した。

[0162]

比較例4

各色のトナー-5に無機微粒子としてHDK-H2000(一次粒子径12nm)(クラリアントジャパン製)を1.0wt%に変更した以外は、実施例3と同様にトナー(現像剤)を作成して評価した。

[0163]

実施例10

実施例1において、評価機Bを用いた以外は同様にして評価した。

[0164]

実施例11

実施例1において、評価機Cを用いた以外は同様にして評価した。

[0165]

実施例12

実施例1において、評価機Dを用いた以外は同様にして評価した。

[0166]

【表2】

	評価機	クリーニンク 性	外添剤 埋没性	中抜け	トナー 転写率	転写チリ	地汚れ	定着性
実施例1	Α	0	0	Δ	Δ	0	0	0
実施例2	A	0	0	0	0	0	0	0
実施例3	Α	Δ	Δ	0	0	0	Δ	0
実施例4	Α	Δ	Δ	0	0	0	Δ	0
実施例5	Α	Δ		Δ	0	0	0	0
実施例6	Α	0	0	Δ	0	0	0	0
実施例7	_ A	0	0	0	0	0	0	0
実施例8	Α	0	0	0	0	0	0	0
実施例9	Α	0	0	0	0	0	0	0
実施例10	В	0	0	Δ	Δ	0	0	0
実施例11	C	0	0	4	Δ	0	0	0
実施例12	D	0		Δ	Δ	0	0	0
比較例1	Α	0	0	×	×	0	0	0
比較例2	Α	×	×	0	0	×	Δ	0
比較例3	Α	0	0	×	Δ	0	0	0
比較例4	Α	×	×	0	0	Δ	0	0

[0167]

【発明の効果】

上記に記載したように、トナー形状係数SF-1が105~130、SF-2が120~180のトナーと、無機微粒子の平均粒径が30~160nmである電子写真トナー用外添剤を用いることで、現像器での攪拌後でも外添剤がトナー中に埋没せず、流動化剤、帯電補助剤としての機能を十分発揮しかつ、安定した画質を提供でき、かつトナー転写圧縮時の凝集性、現像器内でのストレス後のトナー粒子間の付着力が適正に制御された転写性、現像性に優れた高画質の画像を形成することができる。

さらに、トナーの転写性を改善し、文字部中抜け等の異常画像の防止、トナー 転写率の向上による廃トナー量の低減、トナー消費量の低減、転写チリ等の減少 、地肌汚れの低減を達成できた。さらに定着性においても副作用が少ないことが 確認できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】

本発明の画像形成装置の他の例を示す概略構成図である。

【図3】

本発明の画像形成装置のさらに他の例を示す概略構成図である。

【図4】

本発明の画像形成装置のさらに他の一例を示す概略構成図である。

【図5】

本発明の画像形成装置のさらに他の一例を示す概略構成図である。

【図6】

本発明の画像形成装置のさらに他の一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

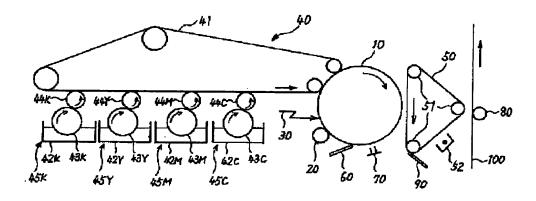
- 10 感光体
- 20 帯電ローラ
- 30 露光装置
- 40 現像装置
- 41 現像ベルト
- 42 現像タンク
- 43 汲み上げローラ
- 4.4 塗布ローラ
- 45 現像ユニット
- 50 中間転写体
- 51 懸架ローラ
- 52 コロナ帯電器
- 53 定電流源
- 60 クリーニング装置
- 70 除電ランプ
- 80 転写ローラ
- 90 クリーニング装置

100 転写紙

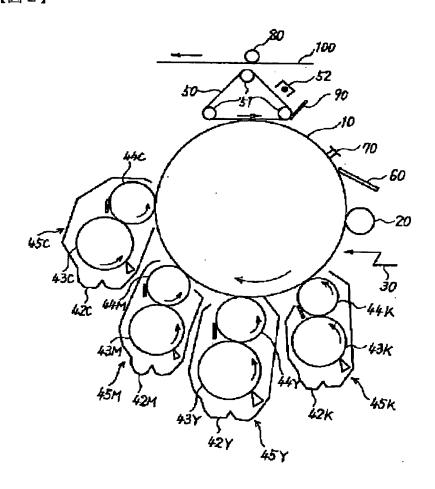
【書類名】

図面

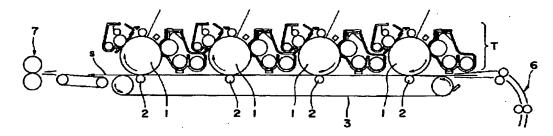
【図1】



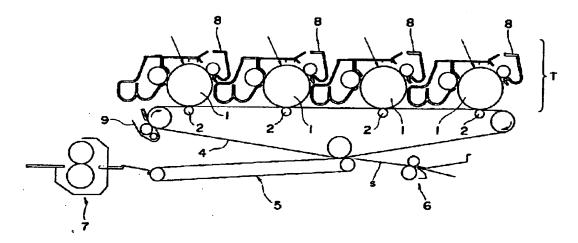
【図2】



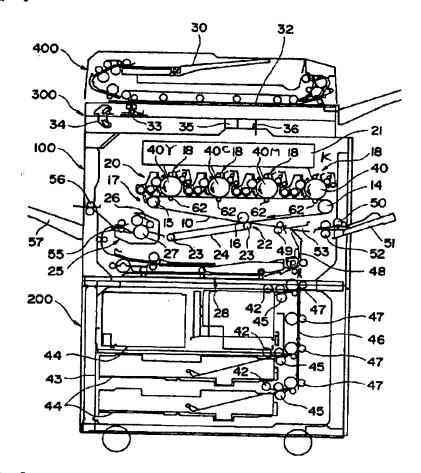
【図3】



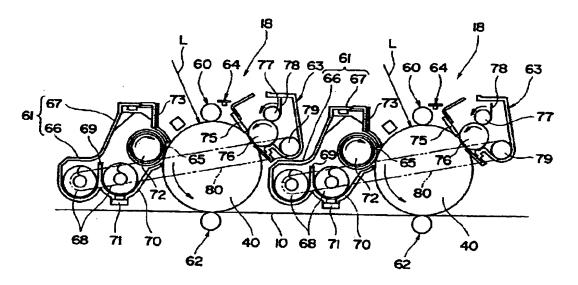
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像剤を現像器中で長時間攪拌しても、外添剤がトナー中に埋没せず、流動化剤、帯電補助剤としての機能を十分発揮し安定した帯電性及び画質を提供できる、電子写真用現像剤を提供する。

【解決手段】 結着樹脂および着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用母体トナーと、無機微粒子とを少なくとも含有する静電荷像現像用現像剤において、該母体トナーの形状係数SF-1が105~130で、SF-2が120~180であり、該無機微粒子の平均粒径が30~160nmであることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日 2002年 5月17日 [変更理由] 住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 株式会社リコー